

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 57119842
PUBLICATION DATE : 26-07-82

APPLICATION DATE : 20-01-81
APPLICATION NUMBER : 56007515

APPLICANT : KOBE STEEL LTD;

INVENTOR : HIRANO TATSUO;

INT.CL. : B01J 37/04 B01J 21/06 B01J 23/30 B01J 27/18 B01J 35/04 // B01D 53/36

TITLE : PRODUCTION OF HONEYCOMB TYPE CATALYST

ABSTRACT : PURPOSE: To produce a titled catalyst of superior activity and mechanical strength by kneading a carrier raw material consisting of fired and ground powder of metallic oxides, org. binders and inorg. binders then adding a catalyst component and kneading, molding, drying and firing the mixture.

CONSTITUTION: Fired and ground powder of metallic oxides of ≥ 1 kinds selected from titania, alumina, cordierite, silica, magnesia, zirconia is used as a carrier raw material. This carrier raw material and org. binders of ≥ 2 kinds selected from urea, polyethylene oxide, hydroxymethylcellulose, polyallylalkyl sulfonic acid, and inorg. binders of ≥ 1 kinds selected from titanium sol, silica sol, boric acid, borate are mixed. After this mixture is kneaded, a catalyst component is added thereto and these are further kneaded. The resultant kneaded mixture is molded to a honeycomb shape, and this molding is dried and fired.

COPYRIGHT: (C)1982,JPO&Japio

⑨ 日本国特許庁 (JP) ⑩ 特許出願公開
 ⑪ 公開特許公報 (A) 昭57—119842

⑫ Int. Cl. ³ B 01 J 37/04 21/06 23/30 27/18 35/04 // B 01 D 53/36	識別記号 1 0 3 1 0 2	序内整理番号 7624—4G 7202—4G 7624—4G 7059—4G 7624—4G 7404—4D	⑬ 公開 昭和57年(1982)7月26日 発明の数 1 審査請求 未請求
--	------------------------	--	---

(全 6 頁)

⑭ ハニカム型触媒の製造方法

⑮ 特 願 昭56—7515
 ⑯ 出 願 昭56(1981)1月20日
 ⑰ 発明者 松村哲夫
 神戸市垂水区多聞台1丁目8—
 20
 ⑰ 発明者 長谷場滋
 神戸市垂水区秋葉台2丁目1—
 23
 ⑰ 発明者 三木宏悦

神戸市垂水区高丸7丁目1—11

3

⑰ 発明者 澤田羊助
 西宮市甲風園2丁目5—3
 ⑰ 発明者 伊藤栄
 明石市貴崎3丁目21—12
 ⑯ 出願人 株式会社神戸製鋼所
 神戸市中央区脇浜町1丁目3番
 18号
 ⑰ 代理人 弁理士 青山葆 外2名
 最終頁に続く

明細書

1. 発明の名称

ハニカム型触媒の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) (A) チタニア、アルミナ、コージライト、シリカ、マグネシア、ジルコニアより選ばれた1種または2種以上の金属酸化物の焼成粉碎粉からなる担体原料と、
 (B) 尿素、ポリエチレンオキサイド、ヒドロキシメチルセルロース、ポリアリルアルキルスルホン酸より選ばれた2種以上の有機バインダと、
 (C) タンソル、シリカソル、ポウ酸、ホウ酸塩より選ばれた1種または2種以上の無機物からなる無機バインダとを混合、混練したのち、触媒成分を加えてさらに混練し、得られた混合物を成形してハニカム状成形品とし、該成形品を乾燥および焼成することを特徴とするハニカム型触媒の製造方法。
 (2) 担体原料に対する有機バインダの添加率が、尿素にあつては0.15～6重量%、ポリエチレン

オキサイドにあつては0.1～8重量%、ヒドロキシメチルセルロースにあつては0.5～20重量%、ポリアリルアルキルスルホン酸塩にあつては0.2～10重量%である前記第(1)項記載の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、ハニカム型触媒の製造方法に関する。さらに詳しくは、表面積が大きく複雑な構造をもつハニカム型触媒であつて、工程が簡単であり触媒活性が高く、かつ機械的強度に優れ脱硝用触媒などとして有用な触媒の製造方法に関する。

従来、ハニカム型触媒を製造するには、予め成形されたハニカム担体を触媒成分を含有する液に浸漬して触媒成分を含浸させたのち焼成して製造する、いわゆる触媒含浸法が一般的であつた。しかし、この方法は製造工程が複雑で製造コストの高いことが欠点であつた。

これに対して、先に担体の粉を、触媒成分を含有する液に浸漬することによって触媒成分を担持させ、その後成形、焼成する方法も行なわれてきたが、従来の含浸法により得られるものに比べて

触媒性能が低下するのが常であつた。この理由として、担体の細孔内に入つた触媒成分が、熱処理によつて担体細孔の入口を閉じてしまふか、あるいはハニカム成形品の強度を上昇させるために添加したバインダにより担体の表面および細孔表面の触媒成分が被われてしまふため触媒成分が活性点として働かなくなることなどが考えられる。

またハニカム型触媒は複雑な構造を有するので、成形性を向上し強度を保持するため従来の製造方法では通常8～15重量%程度の多量の有機バインダを用いる必要があり、焼成時の分解物が多くなりハニカム構造体の割れが回避しえないだけでなく、有機バインダの分解温度が高い場合には焼成温度が高くなるため触媒の有効表面積が減少したり、あるいは未分解物の残留により前述のごとき触媒性能の低下となるなどの問題も生ずる。

本発明者らは前記の如き諸問題を解決するため、触媒成分は工程の最終段階で担持させるか、あるいは触媒成分が被われないようにすることが重要であるとの基本思想に基づき種々の研究を行なつ

成形品とし、該成形品を乾燥および焼成することを特徴とするハニカム型触媒の製造方法を提供するものである。

本発明において、高い触媒活性が維持されるのは、担体原料粉が未焼成の段階では触媒成分を含浸させないことと、成形助剤である有機バインダおよび永久バインダである無機バインダを担体原料粉の周囲に塗付した後、触媒成分を担持させたことにあると考えられる。

第1表にハニカム型触媒を本発明の方法および他の方法で製造した場合の触媒性能を脱硝を行なつた場合について示す。

第1表

製造方法	脱硝性能(%)	圧壊強度(Kg/cm ²)
本発明方法	9.1	1.0～1.5
触媒含浸法	9.2	2.0～2.5
従来の混練法	21.7	1.0～1.5

〔試験条件〕

脱硝性能

$$SV = 5.000 \text{ (H}^{-1}\text{)}, \text{ NH}_3/\text{NO} = 1.2.$$

た結果、特定の担体原料、有機バインダ、無機バインダを共に混練した後にさらに触媒成分を加えて混合し、得られた混合物を成形し、しかるのちに該成形品を乾燥および焼成することにより、触媒活性が高く、しかも製造工程が簡略化され機械的強度の大きいハニカム型触媒の製造方法を完成するに至つた。

すなわち、本発明は

(A)チタニア、アルミナ、コージライト、シリカ、マグネシア、ジルコニアより選ばれた1種または2種以上の金属酸化物の焼成粉碎粉からなる担体原料と、

(B)尿素、ポリエチレンオキサイド、ヒドロキシメチセルロース、ポリアリルアルキルスルホン酸塩より選ばれた2種以上の有機バインダと、

(C)チタンゾル、シリカゾル、ホウ酸、ホウ酸塩より選ばれた1種または2種以上の無機物からなる無機バインダ

とを混合、混練したのち、触媒成分を加えてさらに混練し、得られた混合物を成形してハニカム状

$$\text{O}_2 = 1.5 \text{ [%]}, \text{ H}_2\text{O} = 1.3 \text{ [%]}$$

温度：385°Cにて被処理気体を触媒に通じた。

圧壊強度

INSTRON試験機を用い、テストピース寸法21.5×21.5×21.5 [mm]にて圧壊させ強度を測定した。

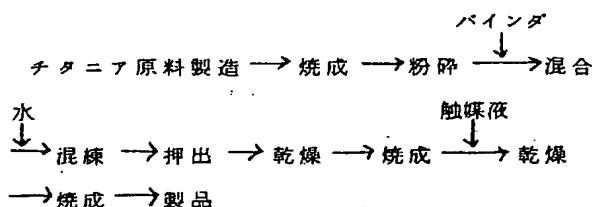
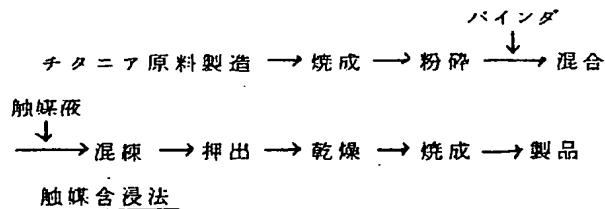
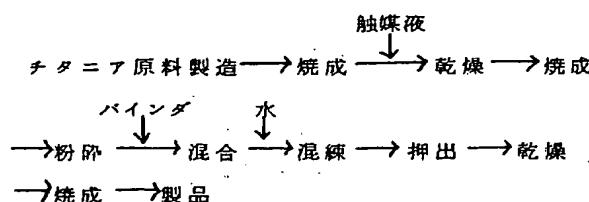
〔触媒製造法〕

ハニカム型触媒の各製造法をつぎに示す。担持に用いた触媒液の組成は

NH_4VO_4	2.29 [重量%]
NbCl_5	0.38 [重量%]
P_2WO_8	5.88 [重量%]
シユウ酸	1.261 [重量%]
2.8% NH_4OH	8.40 [重量%]
水	70.49 [重量%]

であり、

担体はいずれもチタニア単独である。焼成、粉碎、押出、乾燥等の諸条件は本発明方法、従来法のいずれもその最適条件とされるものを採用した。

本発明方法従来の混練法

第1表より明らかなどとく、本発明方法により得られたハニカム型触媒は脱硝性能が含浸法の場合と同様に高く、圧壊強度は実用に充分なもので

バインダである尿素とポリエチレンオキサイドがいずれも低分解点物質であり、水素結合により尿素アダクトと呼ばれる錯体化合物を形成すること、あるいはポリエチレンオキサイドとポリアリルアルキルスルホン酸塩が強力な会合体を形成することに起因しているものと考えられる。

第2表に本発明において用いるバインダを混練したときの性能を他の組成のバインダの場合と比較して示す。混練は有機バインダのみで行なつてその混練状態をテストした。

ある。

また、前述の〔触媒製造法〕に示した製造工程のフローより明らかのように本発明の製造方法では、(i)触媒含浸法における混練時の水添加の代わりに触媒液を添加するため触媒の含浸工程およびその乾燥工程が不要となつたこと、(ii)触媒活性化のための焼成が押出成形品の焼成と同時に可能となつたこと、および(iii)従来の混練法、触媒含浸法では多量の有機バインダーを有しているために低酸素雰囲気にて焼成する必要があり、このために触媒成分が還元されて低い酸点を示す触媒となつていた。そして、このため必要であつた硫酸処理工程が本発明では有機バインダー量を下げたことと高酸素雰囲気にて焼成する技術を確立したことによつて不要となつたことにより大幅の工程の短縮が可能となり、コストの低減となつた。

また、本発明で用いる有機バインダは、分解温度が低くかつ少量で成形性を発揮するものを選択したので触媒の活性点の維持と割れの防止が実現した。これは、本発明において用いられる有機

第2表

実験 番 号	配 合 バ イ ン ダ				粘着力	ハニカム 成形性
本 発 明 バ イ ン ダ	1	PEO	HMC	PAAS	○	○
	2	尿素	PEO		△	△
	3	尿素	PEO	HMC	○	○
	4	尿素		HMC	△	△
比 較 バ イ ン ダ	5	PEO	ポリエチレン グリコール		×	×
	6	PEO	グリセリン		×	×
	7	PEO		フエノール	○	×
	8	PEO	HMC	フエノール	△	×
	9		HMC	フエノール	×	×
	10		PVA	アセトン	×	×
	11		PVA	グリセリン	×	×
	12	PEO	HEC		×	×
	13		HMC	プロピル グリコール	×	×
	14		PVA	エチレン グリコール	×	×
	15		アビセル		×	×
	16		HMC		△	×

ただし、P E O : ポリエチレンオキサイド、H M C : ヒドロキシメチルセルロース、P A A S : ポリアリルアルキルスルホン酸塩、P V A : ポリビニルアルコール、H E C : ヒドロキシエチルセルロース。

各成分の混合割合は、各等量である。

また、粘着力は、手ざわりおよび金型への付着性を目視により判定した。判定記号は

○：粘りがあり、べつ付かない、△：粘りが弱く、もろいまたはべつ付く、×：全く粘りが出ない、である。

である。

ハニカム成形体の成形性は、所定の割合で混合した有機バインダを担体原料であるZチタン粉と混合、混練し押出成型した場合の成形性を目視により判定したものであり、判定記号は

○：成形性が良く強い、△：成形性が悪く形がひずんでいる、×：全く成形できない、である。

第2表より明らかのように本発明方法において用いる有機バインダの組合せの場合は粘着力、ハニカム成形性に優れる。

第3表に本発明方法による有機バインダにより、Zチタン粉を担体原料としてINSTRON試験機により押出成形を行なつた場合の押出性、乾燥によるハニカム型担体の割れを示す。なお、数字はいずれも%数を表わし、カッコ内の数字は担体原料に対する各有機バインダの添加率を%で示す。担体原料であるZチタン粉の焼成温度は750°Cであり、Zチタン粉はメタチタン酸ストリーゼを原料とし、チタン酸のソル化を第2、第8成分の添加によつて行なう。pH調整後、凝集剤を添加して

第8表

試験番号	原 料						結 果		
	Zチタン粉	ヒドロキシメチルセルロース	ポリエチレンオキサイド	尿素	チタンゾル	ホウ酸	押出性	乾燥性	風乾性
本発明方法による組成	1 200	12 (6)	0.5 (0.25)	1.0 (0.5)	33.3	—	78.0	○ ○ ○	○ ○ ○
	2 200	12 (6)	0.5 (0.25)	1.0 (0.5)	—	2.0	97.0	○ ○ ○	○ ○ ○
	3 200	12 (6)	1.0 (0.5)	2.0 (1.0)	—	2.0	97.0	○ ○ ○	○ ○ ○
	4 200	12 (6)	2.0 (1.0)	4.0 (2.0)	—	2.0	97.0	○ ○ ○	○ ○ ○
比較組成	5 200	12 (6)	2.0 (1.0)	3.0 (1.5)	100	—	44	○ × ○	○ × ○
	6 200	12 (6)	0.5 (0.25)	1.0 (0.5)	100	—	42.5	○ × ○	○ × ○
	7 200	12 (6)	0 (0)	0 (0)	33.3	—	83.0	× — —	— — —
	8 200	15 (7.5)	2.0 (1.0)	8.0 (1.5)	100	—	48	○ × ○	○ × ○
	9 200	15	1.0	2.0	33.3	—	89	○ ○ ○	○ ○ ○
	10 200	12	1.0	2.0	33.3	—	88	○ ○ ○	○ ○ ○
	11 200	12	2.0	4.0	100	—	47	○ × ○	○ × ○

試験番号	原 料						結 果		
	Zチタン粉	ヒドロキシメチルセルロース	ポリエチレンオキサイド	尿素	チタンゾル	ホウ酸	水	押出性	乾燥性
12 200	10	3.0	6.0	100	—	45	○	×	×
13 200	8	15	0.8	33.3	—	82	×	×	×
14 200	8	0.5	0.5	33.3	—	72	×	—	—
15 200	8	0.5	0.5	100	—	42	×	×	×

デカンターによつてチタンを回収する。

なお、チタンゾル中のチタン固形分含有量は30重量%である。また、湿分の調整は試験No.1および5~8については尿素を水に溶解し、該液にチタンゾルを加えて混合する。試験No.2~4は尿素とホウ酸を水に加えて同時に溶解したものにチタンゾルを加えて混合する。成形時の押出圧力は90~120kg/cm²、押出速度は150~250mm/分である。

また、押出性の判定は総押出長さに対する無傷の押出し長さの割合、さらに乾燥後の割れの発生しなかつた割合によつて行ない、判定記号は

○: 75%以上が使用可能、×: 75%未満のみ使用可能、である。

乾燥はレンジ(10分間)および風乾(室温×1時間)にて行ない、判定記号は、

○:全くヒビ割れなし、×:ヒビ割れ発生、である。

第3表より試験No.5, 6, 8, 11, 12および15はチタンゾルの量が過大であるためレンジ乾燥においてハニカム型触媒に割れを生じた。また、有機バインダがヒドロキシメチルセルロースのみである試験No.7のものは押出性が不良でハニカム構造物を成形することができなかつた。

さらに有機バインダの量を減少させると金型とのすべり性が悪くなつてゐる。

試験No.13～15のものは、いずれも押出性が好ましくなく、乾燥時に若干ヒビが見られた。これに対して本発明方法の有機バインダ組成による試験No.1～4の場合には添加量が少ないのでかわらずいずれも押出成形性がきわめて良好でかつ強度も充分であり、乾燥時における割れも全く生じ

ばれる2種以上の有機物からなる。有機バインダは一部を触媒液に溶解して添加することも可能である。

つぎに混練(I)は、上記担体原料と有機バインダとの混合物に、チタンゾル、シリカゾル、ホウ酸塩より選ばれた1種または2種以上の無機物からなる無機バインダを添加し混合する工程である。通常、この混練(I)は先の原料混合と同一の装置で原料混合に引きつづいて行なわれる。

混練(II)は、予め調整された触媒液を添加し、さらに混練する工程であつて、通常、有機バインダを含む触媒液を混練(I)に用いた装置に添加し、さらに粘性が表われるまで混練する。

このようにして得られた触媒原料は、加圧成形して押出機に充填し、押出成形によりハニカム状としたのち、風乾あるいはマイクロ波等により乾燥し、最後に焼成を行なう。焼成は有機バインダの各分解点付近で温度保持し、分解終了後に次の分解温度まで昇温を行なうという段階的昇温曲線に基づき行なうことにより割れのないハニカム

なかつた。さらに、従来必須とされていたチタンゾルも添加する必要のないことが明らかとなつた。

したがつて本発明の方法によれば、高触媒活性、機械的強度の向上および製造工程の簡略化が同時に達成しうる。

つぎに本発明の製造方法について詳しく説明する。すなわち、本発明の方法を模式的に示すと、

原料混合→混練→混練→加工→押出→乾燥→焼成

(I) (II) 成形

↑
触媒液調整

として表わされる。

ここで原料混合とは、担体原料と有機バインダとを混合する工程であつて、一般にはミル等を用いて充分に混合を行なう。なお、用いられる担体原料はチタニア、アルミナ、コージライト、シリカ、マグネシア、ジルコニアより選ばれた1種または2種以上の金属酸化物を焼成して粉碎することにより得られる。また、有機バインダは尿素、ポリエチレンオキサイド、ヒドロキシメチルセルロース、ポリアリルアルキルスルホン酸塩から選

型担体を製造しうる。

かくして本発明によれば、従来の混練法によるハニカム型触媒に比べてはるかに触媒性能が高く、しかも触媒浸漬法、従来の混練法に比べて工程数の少ないハニカム型触媒を得ることができ、脱硝用、脱臭用、自動車排ガス用およびガス精製用として工業上利用価値の高い触媒を得ることができる。

以下に本発明を実施例によりさらに詳しく説明する。また、実施例において得られた触媒の性能は脱硝性能を測定して確認した。測定条件は、
 $A.V. = 13.5 \text{ [Nm}^2\text{]}, \text{NH}_3/\text{NO} = 360/300$
 $(\text{ppm}) = 1.2, \text{O}_2 = 1.5\%, \text{H}_2\text{O} = 13\%, \text{温度} = 85^\circ\text{C}$ である。その結果、脱硝性能は91～92%を示した。

また、圧壊強度はINSTRON試験により、降下速度: 10 mm/min, フルスケール: 100 kpの条件で測定した。

実施例1

(A) チタン粉(100メッシュバス) 30 kg

(B) ヒドロキシメチルセルロース 1.8 Kg
ポリエチレンオキサイド 0.15 Kg
をフレットミル中で10分間混合し、これに続いてチタンゾル(含水率70%)4.95 Kgを徐々に加えて約10分間混練する。さらに、つぎの組成で予め調整した触媒液の半量を約50°Cに加温してこれにボウ酸0.8%、尿素300%を加えて溶解し、残りの半量とともに前記のミルに添加し粘性が出るまで約20分間混練する。

触媒液組成は

NH ₄ VO ₃	198.8 g	2.29%
NbCl ₅	28.8 g	0.83%
P ₂ WO ₈	507.9 g	5.88%
シニウ酸	1089.8 g	12.61%
28%NH ₄ OH	725.5 g	8.40%
水	6091.5 g	70.49%

である。得られた粘性体をブリケットブリッフォームプレスにより150 Kg/cm² × 5秒間加圧して押出機に入るよう成形する。つぎにプランジャー型押出機によりハニカム型触媒に成形したのち乾燥

する。乾燥は風量調節用の容器にハニカム型触媒を載置し、ファンによりハニカム孔入口で1.0 m/sのガス速度を得るようにて調整して約3時間風乾したのち、マイクロ波乾燥機により1時間乾燥する。さらに孔内ガス流速0.2~1.0 m/sで第1図に示す昇温曲線に従がつて焼成を行なつた。得られたハニカム型触媒の脱硝性能は8.6%、圧壊強度は軸方向8.6 Kg/cm²で横方向8.6 Kg/cm²であり、従来のハニカム型触媒よりやや弱い強度であつた。

実施例2

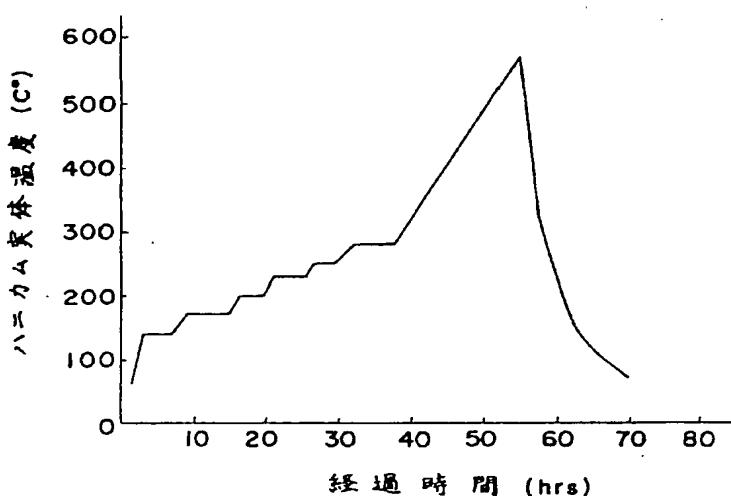
(A) ホウ酸	0 Kg
(B) 28%NH ₄ OH	628.4 g

とした以外は実施例1と同様の方法によつてハニカム型触媒を作成した。得られた触媒の脱硝性能は9.1~9.2%、圧壊強度は軸方向10 Kg/cm²、横方向5.0 Kg/cm²であつた。

4. 図面の簡単な説明

第1図は、実施例1における焼成を行なつた場合の昇温曲線を示すグラフである。

第1図



第1頁の続き

⑦発明者 美藤裕
茨木市下穂積4丁目14-411
⑦発明者 平野龍夫
宝塚市高司3丁目3